

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-238731
(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.CI. A45D 2/00

(21)Application number : 08- 048905 (71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 06.03.1996 (72)Inventor : YOKOMIZO HODAKA
SAIKI NORITSUGU
MIZUGUCHI KAZUHIRO

(54) HAIR CURLER COMPRISING POLYESTER ELASTOMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve flexibility, heat resistance and chemical resistance by forming a hair curler of a polyester block copolymer having a specific m.p. and a block copolymer of polytetramethylene terephthalate.

SOLUTION: The polyester block copolymer compsn. consisting of 100 pts.wt. polyester block copolymer consisting of 20 to 70wt.% hard segment consisting essentially of the specific polytetramethylene terephthalate and 80 to 30wt.% soft segment consisting of the specific polyester and 0 to 200 pts.wt. polytetramethylene terephthalate is used as the molding material. The m.p. T of the polyester block copolymer is specified to $T_0 - 5 > T > T_0 - 60$ $T > T' + 50$. (T_0 : the m.p. of the polymer consisting of the component constituting the hard segment, T' : the m.p. of the copolymer polymer consisting of the entire component constituting the soft segment).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-238731

(43)公開日 平成9年(1997)9月16日

(51)IntCL*
A 4 5 D 2/00

識別記号 庁内整理番号

F I
A 4 5 D 2/00

技術表示箇所
Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全4頁)

(21)出願番号	特願平8-48905	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成8年(1996)3月6日	(72)発明者	横溝 錠高 千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号 帝人株式会社千葉研究センター内
		(72)発明者	斎木 紀次 千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号 帝人株式会社千葉研究センター内
		(72)発明者	水口 一浩 千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号 帝人株式会社千葉研究センター内
		(74)代理人	弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 ポリエステルエラストマーからなるヘーカーラー

(57)【要約】

【課題】 柔軟性、耐熱性、耐薬品性に優れたポリエス
テルエラストマーからなるヘーカーラーを得ること。
【解決手段】 ポリテトラメチレンテレフタレートを主
たる成分とするハードセグメントと、芳香族ジカルボン
酸と長鎖ジオールからなるソフトセグメントとで構成さ
れるポリエステルブロック共重合体(A)及びポリテト
ラメチレンテレフタレート(B)からなる組成物を成形
材料とするヘーカーラー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸及びテトラメチレングリコールがジカルボン酸成分当たり60モル%以上のポリテトラメチレンテレフタレートを主たる成分とするハードセグメント20~70重量%と、芳香族ジカルボン酸とHO(CH₂CH₂O)_n (n=2~5)の長鎖ジオールがジカルボン酸成分当たり60モル%以上であるポリエステルからなるソフトセグメント80~30重量%から構成されるブロック共重合体であって、該共重合体の融点Tが下記の範囲にある(A)ポリエステルブロック共重合100重量部及び(B)ポリテトラメチレンテレフタレート0~200重量部からなる組成物を成形材料とするペーアーカーラー。

T_g-5 > T > T_g-60

T > T_g + 10

(T_g: ハードセグメントを構成する成分からなるポリマーの融点)

T_g: ハードセグメント、ソフトセグメントセグメントを構成する全成分からなる共重合ポリマーの融点)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定のポリエステルブロック共重合体又は該ポリエステルブロック共重合体とポリテトラメチレンテレフタレートとの組成物からなるペーアーカーラーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ペーアーカーラーには架橋ゴム、熱可塑性オレフィン系エラストマー、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが使用されていたが、使用時の柔軟性、ペーパーライナーの熱でも変形しない耐熱性、整髪料によって変色、劣化しない耐薬品性などの面で満足する樹脂材料は見られなかった。つまり、0°C付近でも柔軟性を有し、100°Cの露露気下でも変形せず、150°C露露気下に曝露されても熱劣化せず、アルコールなどに対して優れた耐薬品性を有する熱可塑性樹脂が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、柔軟性、耐熱性、耐薬品性に優れた熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いたペーアーカーラーを提供することである。

【0004】

【課題を解決する手段】 本発明者は、上記の如き柔軟性、耐熱性、耐薬品性に優れた熱可塑性樹脂を見いだすべく検討を重ねた結果、特定のポリエステルブロック共重合体にポリテトラメチレンテレフタレートを配合することによって、これらの特性が満足されることを見いだし本発明に至ったものである。

【0005】 即ち、本発明は、テレフタル酸及びテトラメチレングリコールがジカルボン酸成分当たり60モル

5%以上のポリテトラメチレンテレフタレートを主たる成分とするハードセグメント20~70重量%と、芳香族ジカルボン酸とHO(CH₂CH₂O)_n (n=2~5)の長鎖ジオールがジカルボン酸成分当たり60モル%以上であるポリエステルからなるソフトセグメント80~30重量%から構成され、その重合体の融点(T)が下記の範囲にあるポリエステルブロック共重合(A)100重量部とポリテトラメチレンテレフタレート(B)0~200重量部からなるポリエステルブロック共重合体相成物を成形材料としたペーアーカーラーである。

【0006】 T_g-5 > T > T_g-60

T > T_g + 10

(T_g: ハードセグメントを構成する成分からなるポリマーの融点)

T_g: ハードセグメント、ソフトセグメントセグメントを構成する全成分からなる共重合ポリマーの融点)

【0007】 本発明を説明する。本発明に用いるポリエステルブロック共重合体は、そのハードセグメントはポリテトラメチレンテレフタレートを主たる構成成分とするが、他にテレフタル酸以外のベンゼン又はナフタレン環を含む芳香族ジカルボン酸、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸、テトラメチレングリコール以外の炭素数2~12の脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール等のジオールが共重合されているよく、この共重合割合は、全ジカルボン酸当たり40モル%未満好ましくは30モル%未満である。この共重合割合は、少ないほど融点も高く好ましいが、柔軟性を増すために共重合することも行われる。しかし共重合割合が多くなると結晶化しにくくなり、成形性などが悪くなるため、あまり多くても好ましくない。この共重合割合は、本発明のブロック共重合体では特定にないが、結晶の融点が、150°C以上好ましくは160°C以上の場合に適用できる。

【0008】 一方、ソフトセグメントとしては、テレフタル酸とHO(CH₂CH₂O)_n (n=2~5)の長鎖ジオールを主たる構成成分とするポリエステルを用いるが、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸、脂肪族又は脂環族ジカルボン酸や短鎖ジオールを共重合したものであってもよい。このジカルボン酸及び短鎖ジオールの共重合割合はテレフタル酸を含む全ジカルボン酸に対し40モル%以下であることが好ましい。

【0009】 ここで使用され得る共重合可能な芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸や脂環族ジカルボン酸としては、例えはインソルタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸類、炭素数4~12の直鎖状のジカルボン酸、特に炭素数8~12の直鎖状ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。共重合可能な短鎖ジオールとしては、炭素数2~12の直鎖状脂肪族ジオール等が例示される。また、ボリオキシアルキレング

リコールとしては、分子量1200以下、好ましくは1000以下の比較的低分子量のものが用いられる。

〔0010〕本発明のポリエステルブロック共重合体において、ハードセグメントとソフトセグメントとの量比は、20～70対80～30、好ましくは25～50対75～50である。これらの量比は、得られるポリエステルブロック共重合体が、ハードセグメントがこれより多い場合硬くなつてカールなどの問題が生じるので好ましくなく、ソフトセグメントが多い場合は結晶性が少くなり、ポリエステルエラストマーとして使用が困難となるからである。

〔0011〕なお、かかるポリエステルブロック共重合体のソフトセグメント及びハードセグメントのセグメント長は、分子量として表現しておよそ500～7000、好ましくは800～5000であるが、これは特に限定されるものではない。このセグメント長は直接測定するのは困難であるが、例えば、ソフト、ハードセグメントそれぞれを構成するポリエステルの融点及び得られたポリエステルブロック共重合体の融点とから、フローリーの式を用いて推定することが出来る。

〔0012〕本発明ではソフトセグメント及びハードセグメントをそれぞれ製造し、溶融混合して共重合体としての融点がハードセグメントを構成するポリエステル成分よりも2～40°C低くなるようにする方法があげられる。この融点は、混合温度と時間によって変化するので、実際の融点を示す状態になった時点で、リンオキシ酸等の触媒失活剤を添加して触媒を失活させたものが好ましい。

〔0013〕本発明のポリエステルブロック共重合体は、35°Cオルトクロルフェノール中で測定した固有粘度が0.6以上、好ましくは0.8～1.5のものが適用できる。これより固有粘度が低い場合は、機械的強度が低くなるため好ましくないからである。

〔0014〕一方、本発明に使用されるポリテトラメチレンレフタレートとは、テレフタル酸とテトラメチレンジグリコールとを主たる構成分とするポリエステルであるが、30モル%までの他のジカルボン酸やグリコールを含有することが出来る。この共重合出来るジカルボン酸としては、前記ソフトセグメントの共重合出来るジカルボン酸として示したのと同様のものが使用でき、一方、グリコールとしても、前記と同様の中からテトラメチレンジグリコールを除いたもの及びソフトセグメントに用いられるる同様のHO (CH₂CH₂O)_nHが使用される。

〔0015〕かかるポリテトラメチレンレフタレートは、その固有粘度（測定法はポリエステルブロック共重合と同様）が0.6以上、好ましくは0.7～1.5が使用される。

〔0016〕本発明の組成物は、前記のポリエステルブ

ロック共重合（A）100重量部とポリテトラメチレンレフタレート（B）0～200重量部との混合物であり、好ましくはポリエステルブロック共重合100重量部とポリテトラメチレンレフタレート5～100重量部との混合物である。

〔0017〕本発明に用いるポリエステルブロック共重合体組成物は、ポリエステルブロック共重合体とポリテトラメチレンレフタレート以外にも安定剤、強化充填材、顔料、染料、難燃剤、核剤、滑剤及びその他添加剤を、本発明の効果が損なわぬ範囲で含有せしめてもよし、また他のポリマーを配合してもよい。他のポリマーとしては、たとえば低温での衝撃性を改良する目的でグリシジル変性ポリオレフィンを0.01～50重量部を配合するがこれで示される。

〔0018〕本発明の組成物は、通常の溶融混合方法で製造することが出来、たとえばスクリュ方式の連続押出機が使用され得る。

〔0019〕本発明は該ポリエステルブロック共重合体又はこの共重合体を成分として含む組成物をヘーカーラーとして成形し使用するのであるが、一般的に成形は溶融成形法で行われる。例としては、射出成形法が最も一般的である。

〔0020〕また成形は単独でヘーカーラーのみを成形しても良いし、他の部分を同時に2色成形又はインサート成形する事も可能である。

〔0021〕なお、本発明のヘーカーラーには、単独で毛髪に巻き付け外側から熱又は温風を供給するタイプ、カーラー内部に発熱又は蓄熱する機構を有するタイプ及び他の機器に取付け毛髪に巻付けるタイプがあるが、これらに問わらず適用が可能である。

〔0022〕

〔実施例〕実施例により本発明を詳述する。なお、実施例中「部」とは「重量部」を示す。

〔0023〕〔参考例1〕テレフタル酸ジメチル194部、トリエチレンジグリコール160部をジブチル錫ジアセテート触媒でエステル交換反応後、減圧下に重締合して、固有粘度0.76の水飴状のポリエステル（ア）を得た。このポリエステルに、別途同様に重締合して得た固有粘度0.98のポリテトラメチレンレフタレート（イ）のチップを乾燥して、1007部添加し、250°Cで更に75分間反応させたのち、フェニルフォスフォン酸を0.1部添加して、反応を停止させた。このポリエステルブロック共重合体を取出しチップ化して原料とした。このチップの融点は176°Cで、固有粘度は0.83であった。

〔0024〕〔参考例2〕テレフタル酸ジメチル180部、セバシン酸ジメチル20部、テトラエチレンジグリコール140部及びエチレンジグリコール30部をジブチル錫ジアセテート触媒でエステル交換反応後、減圧下に重締合して、固有粘度1.06のポリエステルを得た。

このポリエステルを参考例1と同様にブロック化した後チップ化（ポリエステルブロック共重合体）した。

【0025】[参考例3] テレフタル酸ジメチル65部、ポリテトラメチレングリコール（平均分子量2000）126部、テトラメチレングリコール61部をテトラブトキシドチタネットを触媒として、常法により重合して固有粘度1.42のポリエステルブロック共重合体を得た。

【0026】[実施例1] 参考例1のポリエステルブロック共重合体100部に対しポリテトラメチレンテレフタレート（固有粘度1.02）50部を250°Cで押出機により溶融押出した。押し出されたポリエステルブロック共重合体をチップ化し、130°Cで乾燥した後、金型温度20°C、シリンドー温度240°Cで射出成形しASTM試験片及び円筒形上の表面に直径1mm長さ3mmの円柱状の突起を有するヘーカーラーを得た。ASTM試験片から引張破断強度、破断伸度、-20°Cでのノック付きアイソット衝撃値及び曲げ弾性率を測定した。

【0027】また、ヘーカーラー成型品から、0°Cの雰囲気及び150°Cにおいて100時間曝した後での突起部分の折れ発生の有無を測定した。その結果、両者の*

* 試験条件では突起部の折れは認められなかった。また、耐薬品性として、メタノールに浸して24時間経過後、白化又は膨潤の有無を測定した。その結果、24時間経過時点では肉眼では白化又は膨潤は認められなかった。結果を表1及び表2に示した。

【0028】[実施例2] 参考例2のポリエステルブロック共重合体を用いて、実施例1と同様の評価を行ったところ、特に問題は認められなかった。

【0029】[実施例3] 実施例1において、ガラス織維を樹脂成分100重量部に対して10重量部配合し、実施例1と同様の評価を行った。その結果、曲げ弾性率は向上されるが、折れ性の低下は見られない良好な結果を得た。

【0030】[比較例1] 参考例3のポリエステルブロック共重合体を用いて、実施例1と同様な評価を行った。その結果、耐薬品性が劣り白化膨潤が認められた。また耐熱性も悪く、150°Cにおいて100時間曝した後、熱劣化によって突起部の折れが発生した。

【0031】

【表1】

組成(重量部)			引張強度試験 強度(N/mm ²)			引張強度試験 伸び(%)		
実施例1	実施例2	実施例3	FBT強度	G F	伸び	実施例1	実施例2	実施例3
100	-	-	50	-	35	30	-	-
-	100	-	50	-	31	45	-	-
100	-	-	50	10	42	20	-	-
比較例1	-	-	100	50	-	28	15	-

【0032】

※※【表2】

	曲げ弾性率 (MPa)	耐薬品性	突起部折れ
実施例1	1010	耐薬 白化 無し	0°C 150°C100h 無し 無し
実施例2	980	耐薬 無し	無し 無し 無し
実施例3	1120	耐薬 無し	無し 無し 無し
比較例1	950	有り	有り 無し 有り

【0033】

【発明の効果】本発明を実施することにより、耐薬品性、耐熱性に優れると共に、突起部が折れにくい、ポリ

エステルブロック共重合体組成物からなるヘーカーラーを得ることができる。